

51

Int. Cl. 3:

C 14 C 1/06

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 17 376 A 1

11

Offenlegungsschrift

29 17 376

21

Aktenzeichen:

P 29 17 376.0

22

Anmeldetag:

28. 4. 79

43

Offenlegungstag:

13. 11. 80

20

Unionspriorität:

22 43 51

54

Bezeichnung:

Enzymatisches Verfahren zur Haargewinnung und zum gleichzeitigen Hautaufschluß

71

Anmelder:

Röhm GmbH, 6100 Darmstadt

72

Erfinder:

Monsheimer, Rolf, Dr.; Pfeiderer, Ernst, Dipl.-Chem.; 6100 Darmstadt

DE 29 17 376 A 1

Enzymatisches Verfahren zur Haargewinnung und zum gleich- zeitigen Hautaufschluß

Patentansprüche

1. Verfahren zur Haargewinnung und zum gleichzeitigen Haut-
aufschluß unter Verwendung von proteolytischen Enzymen,

5

dadurch gekennzeichnet,

10

daß man die von Konservierungssalz befreite Haut zunächst
im sauren pH-Bereich mit Disulfidbrücken-spaltenden Sub-
stanzen vorbehandelt und anschließend ohne vorhergehende
Weiche unter Verwendung von im alkalischen Bereich wirk-
samen Proteasen bei einem pH-Wert von ca. 11 bis ca. 13
Haarlockerung und Hautaufschluß gleichzeitig herbeiführt.

15

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man als im alkalischen Bereich wirksame Proteasen Serin-
Proteasen verwendet.

20

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Disulfidbrücken-spaltende Substanzen Verbindungen
der allgemeinen Formel I



I

25

worin R einen Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
einen Rest $-(CH_2)_n-(CHR_1)-COOH$ worin R_1 für Wasserstoff oder

2

- 5 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für eine Aminogruppe und n für eine Zahl von 0 bis 6 steht oder einen Rest R_2 -CO- worin R_2 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht bedeutet, oder Verbindungen der allgemeinen Formel II



- 10 worin R' für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe bedeutet, verwendet.
- 15 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercaptoäthanol und/oder Thioglykolsäure und/oder Thioessigsäure und/oder Thioharnstoff und/oder Cystein, vorzugsweise in Form seines Hydrochlorids als Disulfidbrückenspaltende Substanzen verwendet.
- 20 5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,1 bis 5 Gew.-% an der Disulfidbrückenspaltenden Substanz, bezogen auf das Gewicht der eingearbeiteten Rohware (Salzgewicht) verwendet.
- 25 6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Vorbehandlung zusätzlich zu den Disulfidbrückenspaltenden Substanzen Hydrotropica verwendet.

30

- 5 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Vorbehandlung zusätzlich zu den Disulfidbrücken-spaltenden Substanzen Harnstoff in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Rohware (Salzgewicht) verwendet.
- 10 8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der sauren Vorbehandlung durch Zugabe von Alkali den pH auf einen Wert zwischen 11 und 13, vorzugsweise zwischen 11,5 und 12,5 stellt und in diesem pH-Bereich unter Verwendung von im alkalischen Bereich wirksamen Proteasen Haarlockerung und Hautaufschluß gleichzeitig herbeiführt.
- 15 9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als im alkalischen Bereich wirksame Serin-Proteasen verwendet, die ein pH-Wirkungsoptimum oberhalb pH 9 besitzen.
- 20 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als im alkalischen Bereich wirksame Serin-Proteasen solche verwendet, die aus Bacillus-Arten, speziell aus subtilis, B.licheniformis, B.firmus, B.alcalophilus, B. polymixa, B.mesentericus, gewonnen wurden.
- 25
- 30

1.004.10

4.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als im alkalischen Bereich wirksame Serin-Proteasen solche verwendet, die eine Aktivität zwischen 8000 und 10 000 LVE pro g Enzym besitzen.

5

12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1,2 und 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die im alkalischen Bereich wirksamen Proteasen in Mengen verwendet, die 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gesalzenen Häute und Felle (Rohgewicht) ausmachen.

10

15

20

25

30

030046/0076

Enzymatisches Verfahren zur Haargewinnung und zum gleich-
zeitigen Hautaufschluß

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Haargewinnung
unter gleichzeitiger Durchführung des Hautaufschlusses
bei der Lederherstellung.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren
gemäß Hauptanspruch.

15 In der Ledertechnologie werden Häute und Felle nur selten
unmittelbar nach der Schlachtung als sogenannte "grüne"
Häute verarbeitet. Meistens werden die Häute und Felle zu-
nächst konserviert, im allgemeinen durch Salzen, damit während
einer anschließenden Lagerung im Stapel und beim Versand -
ggf. über große Entfernungen - um sie vor mikrobiologischer
Zersetzung zu bewahren. Die weitere Bearbeitung der Rohhäute
erfolgt in einer Abfolge von Schritten, die über Generationen
20 hinweg handwerklich entwickelt und erprobt worden war.
Die gesalzenen und getrockneten Rohhäute werden in der Wasser-
werkstatt zunächst geweicht, um sie in einen der "grünen"
Haut ähnlichen Zustand zurückzuführen. An die Weiche schließt
sich bei enzymatischen Verfahren die Haarlockerung in einem
getrennten Bad an. Danach folgt die Enthaarung, meist in Form
25 eines maschinellen Abstreifens des Haarvlieses vom Narben.
Im anschließenden alkalischen Ascher quillt die das Leder bil-

30

- 4 - 6 .

5 dendé Hautsubstanz auf und wird dadurch für die Gerbung aufgeschlossen. Gleichzeitig werden durch Zugabe einer geeigneten reduzierenden Substanz, wie z.B. Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfid u.ä. Haarwurzelreste und Grundhaare versulzt.

10 Im Zustand der Schwellung wird das Unterhautbindegewebe von der Fleischseite her entfernt. Dann erfolgt die Entkalkung und Beize unter Neutralisation, wobei durch ein Abschwellen der gequollenen Haut der natürliche Hydrationszustand erreicht wird und bisher noch nicht entfernte Eiweißstoffe (in der Fachsprache als Grund oder Gneist bezeichnet), die die Lederqualität ungünstig beeinflussen würden, entfernt werden.

15 Gegenüber den überlieferten Verfahren in der Wasserwerkstatt hatte die Lehre der US-PS 3 986 926 entscheidende Fortschritte gebracht. Dort wird ein enzymatisches Einstufenverfahren zur Herstellung gerbfertiger Blößen gelehrt, bei dem der Ablauf der Weiche, der Enthaarung, des Hautaufschlusses und der Beize in einem Arbeitsgang zusammengefaßt ist. Die von konservierendem Salz freien Häute bzw. Felle werden dabei zwischen 20 pH ca. 9 und pH ca. 12 mit

25 a) mindestens einer Protease aus einer Gruppe, gebildet aus Pilzproteasen (mit pH-Optimum gegenüber Casein oberhalb eines Wertes von 7), Trypsin, Papain und Bakterienproteasen mit pH-Optimum zwischen 6 und 9,

30

- 7 - 7 .

b) einer Bakterienprotease mit pH-Optimum (gegen Haemoglobin) bei einem pH über 9 und

- 5 c) einem primären oder sekundären aliphatischen Amin mit niederem Alkylrest sowie ggf. in Anwesenheit einer reduzierenden Verbindung behandelt.

10 Das Verfahren gemäß der US-PS 3 986 926 liefert hervorragende Lederarten und trägt wesentlich zur Vereinfachung der Verfahrensabläufe in der Wasserwerkstatt bei. Auf der anderen Seite bietet es nicht immer ausreichende Sicherheit vor einer Beeinträchtigung der Qualität der Haare. Die steigenden Anforderungen an die ökologische Gesamtbilanz auch in der Ledertechnologie lassen den Wunsch nach einem

15 Verfahren in den Vordergrund treten, bei dem auch die Haare nach der Enthaarung einen optimalen Erhaltungszustand aufweisen. Dabei bleibt freilich die Forderung bestehen, daß die nach dem Verfahren zu gewinnenden Blößen qualitativ nicht schlechter sein dürfen als nach dem bisherigen Stand

20 der Technik. Eine erneute Aufgliederung des Verfahrens in die traditionellen Einzelschritte der Wasserwerkstatt war aus arbeitstechnischen und ökologischen Gründen tunlichst zu vermeiden.

25 Es wurde gefunden, daß die Forderungen der Technik weitestgehend erfüllt werden können, wenn man in einem einzigen Verfahren die Haargewinnung und gleichzeitigen Hautaufschluß unter Verwendung von proteolytischen Enzymen durchführt, wobei man die von Konservierungssalz befreite Haut in einem ersten Arbeitsgang im sauren pH-Bereich mit mindestens

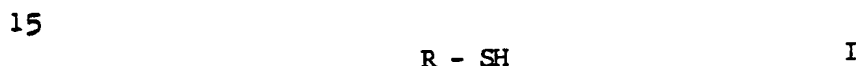
30 einer Disulfidbrücken-spaltenden Substanz vorbehandelt, dann

- 4 - 8.

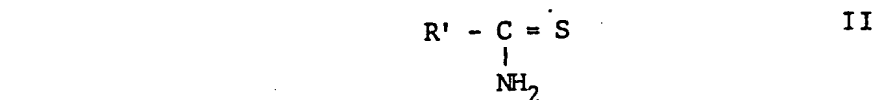
in an sich bekannter Weise in den alkalischen pH-Bereich überführt und bei einem pH-Wert von ca. 11 bis ca. 13 unter Verwendung von im alkalischen Bereich wirksamen Proteasen Haarlockerung und Hautaufschluß gleichzeitig durchführt. Dabei ist keine Vorweiche notwendig.

Im ersten Arbeitsgang kann man beispielsweise bei einem pH von 3 bis 6,5, vorzugsweise bei pH 5-6 Spaltung der Disulfidbrücken mit den dafür geeigneten Substanzen bewirken. Im allgemeinen hat sich eine Behandlungszeit von 2 bis 4 Stunden, vorzugsweise bei Raumtemperatur als völlig ausreichend erwiesen.

Geeignete Disulfidbrücken-spaltende Substanzen sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin R einen Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder einen Rest $-(\text{CH}_2)_n - (\text{CHR}_1) - \text{COOH}$ worin R_1 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für eine Aminogruppe und n für eine Zahl von 0 bis 6 steht oder einen Rest $\text{R}_2 - \text{CO}-$ worin R_2 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht bedeutet, oder Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin R' für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe bedeutet.

- 7 - 9.

5 Besonders genannt seien als Disulfidbrücken-spaltende Substanzen, die einzeln oder gemeinsam verwendet werden können, vor allem Mercaptoäthanol, Thioglykolsäure, Thioessigsäure, daneben auch Thioharnstoff, Thioform- und Acetamid, Cystein, etwa in Form seiner Säureadditionssalze u.ä.

10 Die Disulfidbrücken-spaltenden Substanzen werden im allgemeinen in Mengen, die 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingearbeiteten Rohware (Salzgewicht) ausmachen, verwendet.

15 Bevorzugt ist die gleichzeitige Verwendung von Hydrotropica in Konzentrationen, die im gleichen Bereich liegen wie die der Disulfidbrücken-spaltenden Substanzen im ersten Verfahrensschritt.

20 Als Hydrotropica seien Thioharnstoff, Formamid, Acetamid, Calciumchlorid, Rhodanide sowie Sulfonsäuren und Carbonsäuren von Aromaten und Aliphaten, ferner grenzflächenaktive Substanzen (Tenside) genannt (vgl. H. Rath et al. in Melliands Textilber. 43 (7) 718 (1962), insbesondere aber Harnstoff.

Der Harnstoff wird vorteilhaft in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Rohware (Salzgewicht) verwendet.

25 Die Einstellung auf den alkalischen pH-Bereich, zweckmäßigerweise den pH-Bereich von 11 bis 13, vorzugsweise von 11,5 bis 12,5 kann in üblicher Weise, z.B. durch Zugabe von Alkalien wie z.B. Natron- oder Kalilauge, Natrium- oder Kaliumcarbonat vorgenommen werden.

30 Der folgende enzymatische Verfahrensschritt kann beispielsweise bei Raum- oder bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden,

- 8 - 10.

5 wobei die Reaktionszeiten entsprechend angepaßt werden sollten. Im allgemeinen führt man den enzymatischen Schritt zwischen 18 und 28°C durch, wobei die Reaktionszeiten im allgemeinen zwischen 20 und 24 Stunden, überwiegend zwischen 12 und 16 Stunden liegen.

10 Als Enzyme kommen die in dem genannten alkalischen pH-Bereich wirksamen Proteasen, im wesentlichen Proteasen mit pH-Optimum im alkalischen pH-Bereich und entsprechender Stabilität in-
frage (alkalische Proteasen). Die erfindungsgemäß mit Vorteil
verwendbaren Proteasen haben vorzugsweise ihr pH-Optimum ober-
halb eines pH-Wertes von 9, im wesentlichen im pH-Bereich
zwischen 9 und 12.

15 Insbesondere eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren
die Serin-Proteasen, d.h. die Gruppe tierischer und bak-
terieller Endopeptidasen mit einem katalytisch aktiven
Serinrest im aktiven Zentrum (vgl. Lexikon Biochemie, Verlag
Chemie, Weinheim, 1976 S. 512, 513), vor allem die Serin-
20 Proteasen bakterieller Herkunft. Genannt seien vor allem die
Proteasen aus Bacillus Arten wie B.subtilis, B.licheniformis,
B.firmus, B.alcalophilus, B.polymixa, B.mesentericus.
Man kann im allgemeinen von einer Enzymaktivität, die zwischen
8000 und 10000 Löhlein-Volhard-Einheiten (LVE) pro Gramm Enzym
25 liegt, ausgehen.

Im allgemeinen verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Ver-
fahren die im alkalischen Bereich wirksamen Proteasen in
Mengen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%,
30 bezogen auf das Gewicht der gesalzenen Häute und Felle (Roh-
gewicht) ausmachen.

- 11 -

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man im einzelnen wie folgt vorgehen:

5 Das erfindungsgemäße Verfahren führt nicht nur zu
Blößen von hoher Qualität, sondern es gestattet auch die
Gewinnung der Haare in optimalem Zustand. Das Verfahren
ist ebenso ökonomisch wie umweltfreundlich. Es kann als
ein Kompaktverfahren betrachtet werden, bei dem die Zahl
10 der technologischen Einzelschritte und damit der apparative
Aufwand, der Raum- und insbesondere der Zeitbedarf auf ein
Minimum gesenkt werden können.

Bei dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung können
an sich bekannte Zusätze zu der enzymatischen Reaktion, wie
15 Aktivatoren, Stabilisatoren, u.ä. verwendet werden. Die
proteolytische Wirksamkeit von Enzymen wird gebräuchlicher-
weise nach der Anson-Hämoglobin-Methode (M.L. Anson J. Gen.
Physiol. 22, 79 (1939)) bzw. nach der Löhlein-Volhard-
Methode (Die Löhlein-Volhard'sche Methode zur Bestimmung
20 der proteolytischen Aktivität Gerbereichen. Taschenbuch,
Dresden-Leipzig 1955) als "LVE" (Löhlein-Volhard-Einheit)
bestimmt. Unter einer Löhlein-Volhard-Einheit ist diejenige
Enzymmenge zu verstehen, die unter den spezifischen Bedingungen
der Methode 1,725 mg Casein verdaut.

25

Die nachstehenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße
Verfahren, ohne daß der nachgesuchte Schutz auf eben diese
Ausführungsform beschränkt sein soll.

30

- 8/- 12 .

Beispiel 1

100 kg schwarzbunte gesalzene Kuhhäute werden im Faß mit
150 % Wasser, 30°C Einlauftemp.

5

2 Stunden gewaschen,
danach wird die Flotte verworfen.

Zur Haarlockerung und Hautaufschluß wird zunächst 2 Stunden
behandelt mit

10

150 % Wasser, 26°C Einlauftemp.
0,2 % Thioglykolsäure 85 %ig techn.
zu Beginn wird 30 Min. bei 4 Upm
gedreht.

15

Nun läßt man 1 Stunde ruhen und
bewegt nochmals 30 Min.
Anschließend gibt man
0,1 % einer alkalischen Bakterienproteinase
aus Bac.Subtilis mit 9000 LVE
0,2 % einer alkalischen Bakterienproteinase
aus Bac.licheniformis mit 9000 LVE

20

2,0 % Atznatron, welches vorher 1:5
mit kaltem Wasser gelöst wurde,
zu

25

und bewegt 1 Stunde. Die Gesamtbe-
handlungsdauer beträgt 18 Stunden.
Während dieser Zeit wird jede zweite
Stunde 5 Minuten bewegt.

Am Ende der Behandlung sind die Blößen vollständig haar- und
grundhaarfrei. Sie werden vor Durchführung der mechanischen
Arbeiten mit

30

150 % Wasser, 25°C
zweimal je 20 Min. gewaschen.

Danach folgen die maschinellen Arbeiten des Entfleischens und
Spaltens. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Salzgewicht
der Häute.

030046/0076

- 9/ - 13.

Beispiel 2

100 kg rotbunte Bullenhäute der Gewichtsklasse 25 -
29 1/2 kg werden im Faß zunächst mit

5

100 % Wasser, 30°C Einlauftemp.

2 Stunden gewaschen. Bei Beginn
und am Ende der Behandlung wird je
20 Min. bei 3 - 4 Upm bewegt.

10

Danach wird die Flotte verworfen.

Zur Haarlockerung und zum Hautaufschluß behandelt man mit

100 % Wasser, 28°C Einlauftemp.

0,3 % Thioessigsäure

15

0,3 % Harnstoff

2 Stunden.

Zu Beginn und am Ende werden je
30 Min. bewegt. Nun gibt man

20

0,06 % einer alkalischen Bakterienproteinase
aus Bac.firmus mit 9000 LVE

0,15 % einer alkalischen Bakterienproteinase
aus Bac.alcalophilus mit 9000 LVE

3,0 % Kalkhydrat

25

1,0 % Ätznatron, welches vorher in kaltem
Wasser 1 : 5 gelöst wurde

zu

und bewegt 1 Stunde.

Dauer der Gesamtbehandlung: 18 Stunden.

30

Während dieser Zeit bewegt man im Ab-
stand von 3 Stunden je 10 Minuten bei
3 - 4 Upm.

Anschließend nimmt man die Blößen aus dem Faß. Sie werden ma-
schinell enthaart, entfleischt und gespalten.

Die Prozentangaben beziehen sich auf das Salzgewicht. Die Blößen
sind einheitlich enthaart und haben flache Mastfalten und weisen
keinen Narbenzug auf.

030046/0076

- 14 - 14.

Beispiel 3

100 kg gesalzene Kalbfelle werden im Faß mit

- 5 150 % Wasser, 26°C Einlauftemp.
 0,1 % Thioglykolsäure
 0,1 % Mercaptoäthanol
 2 Stunden behandelt. Hierbei wird
 jede volle Stunde 30 Min. bewegt.
- 10 Danach wird in derselben Flotte Haarlockerung und Hautauf-
 schluß eingeleitet mit
 0,2 % einer alkalischen Bakterienproteinase
 aus Bac.mesentericus mit 9000 LVE
 0,1 % einer alkalischen Bakterienproteinase
15 aus Bac.polymixa mit 9000 LVE
 1,0 % Calciumchlorid
 1,5 % Ätznatron, welches vor Anwendung
 1 : 5 gelöst wurde.
 Nun wird 1 Stunde bewegt. Man läßt
20 danach 1 Stunde ruhen.
 Die Dauer der Gesamtbehandlung beträgt
 20 Stunden. Während dieser Zeit wird
 4 x 10 Min. gedreht.
- 25 Die Prozentangaben beziehen sich auf das Salzgewicht der Felle.
- Am Ende der Behandlung liegen die Blößen haar- und grundhaar-
 frei vor. Sie können nach einer Entkalkung und dem Pickel
 direkt in üblicher Weise mit Chrom-III-Salzen gegerbt werden.
- 30 Eine Beize ist nicht mehr erforderlich.

- 17 - 15.

Beispiel 4

100 kg Ochsenhäute werden zur Entfernung des Konservierungssalzes zunächst gewaschen.

5 Zur Haarlockerung und zum Hautaufschluß wird im Faß mit

150 % Wasser, 25°C Einlauftemp.

0,1 % Thioglykolsäure

0,1 % Thioharnstoff

10 2 Stunden behandelt.

Zu Beginn dreht man 1 Stunde

bei 3 - 4 Upm. Danach läßt man

1 Stunde ruhen.

15 Zur gleichen Flotte setzt man

0,3 % einer alkalischen Bakterienproteinase
aus Bac.subtilis mit 9000 IVE

2,0 % Ätznatron, welches vorher 1 : 5 mit
kaltem Wasser gelöst wurde

20 zu

und bewegt 1 Stunde.

Die Gesamtbehandlungsdauer beträgt

20 Stunden. Während dieser Zeit be-

wegt man jede 3. Stunde 10 Min.

25

Die Prozentangaben beziehen sich auf das Salzgewicht der Häute.

Die Blößen sind haar- und grundhaarfrei. Sie sind glatt und
haben keinen Narbenzug.

30 Nach den mechanischen Arbeiten des Entfleischens und Spaltens
kann nach der Entkalkung und dem Pickel direkt mit Chrom-III-
Salzen gegerbt werden.